

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ ОКСИДИРОВАНИЯ НА МИКРОМЕХАНИЧЕСКИЕ И ТРИБОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СПЛАВА СИСТЕМЫ Nb-Ti-Al

¹*Христина Васылив, ¹Василий Вынар, ¹Надежда Рацька, ²Петр Панасюк*

¹*Фізико-механічний інститут ім. Г.В. Карпенко НАН України,*

²*Львівський національний аграрний університет*

г. Львов, ул. Наукова, 5

¹*Chrystyna Vasyliv, ¹Vasyl Vynar, Nadija Ratska, ²Petro Panasyuk*

¹*Karpenko Physico-Mechanical Institute*

²*Lviv National Agrarian University*

Аннотация. Исследовали влияние температуры оксидирования на микро-механические и трибологические свойства сплава системы Nb-Ti-Al. С повышением температуры термообработки от 300 до 900°C увеличиваются внутренние напряжения и микротвердость поверхностных микро/нанообъемов кристаллической решетки и снижается их пластичность. Температура оксидирования 500°C является оптимальной для обеспечения износостойкости сплава. При этой температуре дисперсионное упрочнение сплава создает минимальные внутренние напряжения и обеспечивает достаточную пластичность поверхности.

Ключевые слова: сплав системы Nb-Ti-Al, окисление, наноиндентирование, микро-механические, трибологические свойства.

ПОСТАНОВКА ПРОБЛЕМЫ

Сплав системы Nb-Ti-Al благодаря высокой удельной прочности, технологичности, устойчивости к радиоактивному излучению и коррозионной инертности является перспективным материалом для использования в ракетной и космической технике, ядерной энергетике и других отраслях. Его эксплуатация в условиях сложных нагрузок и воздействия агрессивных сред предъявляет повышенные требования к физико-химическим свойствам рабочих поверхностей. Поэтому необходима дополнительная обработка сплава, в частности, кислородом, чтобы обеспечить высокие функциональные характеристики поверхности. Такая модификация материала является достаточно экономичной. Исследование микроструктуры и механических характеристик поверхностных микрообъемов оксидированного сплава системы Nb-Ti-Al открывают новые перспективы в

развитии инженерии поверхности материала [1, 2, 3, 4, 5, 6].

АНАЛИЗ ПОСЛЕДНИХ ИССЛЕДОВАНИЙ И ПУБЛИКАЦИЙ

Повышение функциональности поверхности сплава системы Nb-Ti-Al можно обеспечить формированием оксидированного слоя, который обеспечивает повышение твердости, прочности, износо- и коррозионной прочности сплава и его стабильности в условиях эксплуатации. При химико-термической обработке оксидированием в зависимости от температурных режимов и условий термодинамического равновесия в приповерхностных слоях сплава формируется структура твердого раствора кислорода различного химического состава с дисперсионными включениями сложных оксидов ниобия, титана алюминия и их комбинации [4, 5].

Эксплуатационные свойства сплава, в частности, трибологические, в значительной степени зависят от состояния и свойств тонкого приповерхностного слоя толщиной ~ 0,1 мм, в частности, его микромеханических характеристик, работы упругого и пластического деформирования.

Современные методы наноиндентирования позволяют определять механические свойства микро- и субмикрообъемов материалов, в частности, микротвердость, модуль Юнга, анализировать уровень остаточных напряжений в кристаллической решетке, работу упругой и пластической деформации микровыступов, что в сочетании с микроструктурными исследованиями содействует установлению механизмов трения и изнашивания материалов и разработке методов их предотвращения [7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15].

ПОСТАНОВКА ЗАДАНИЯ

Исследовать влияние температуры оксидирования на распределение кислорода, микроструктуру и микромеханические характеристики поверхностных слоев сплава системы Nb-Ti-Al с целью их оптимизации для улучшения трибологических свойств материала.

ИЗЛОЖЕНИЕ ОСНОВНОГО МАТЕРИАЛА

Испытания проводили на образцах сплава ВН-10 системы Nb-Ti-Al (химический состав: 37% Ti, 5% Al, 3,5% V, 0,05% C, ост. ниобий).

С пластины толщиной 1 мм вырезали образцы размером 10×30 мм, которые предварительно механически полировали на алмазных пастах до шероховатости Ra = 0,63 мкм и оксидировали на воздухе при температуре 300...1000°C в течение 60 мин. Микроструктуру поверхностей оценивали металлографическим методом на оптическом микроскопе "Neophot-2", сканирующем электронном микроскопе EVO 40XVP с системой микрорентген-спектрального анализа на энергодисперсионном рентгеновском спектрометре INCA ENERGY 350.

Для определения механических свойств поверхностных слоев применяли метод динамического индентирования [9, 10].

Трибологическое поведение пары трения «шар-плоскость» исследовали в условиях реверсивного движения на воздухе (программа исследований: контртело - шар из Al₂O₃ диаметром 8 мм, нагрузка 2 Н, скорость скольжения индентора 1,6 мм/с, продолжительность испытаний 2000 с).

Как видно из рис. 1а, оксидирование при температуре 300 °С практически не влияет на микроструктуру приповерхностного слоя и его микротвердость. Концентрация кислорода в металле составляет в среднем 6-8 ат.%, а в локальных участках достигает 10 ат.%. С повышением температуры отжига концентрация кислорода в сплаве увеличивается. При этом концентрационные кривые содержат, как правило, 2 максимума (рис. 1). С повышением температуры отжига значе-

ния концентрационных максимумов увеличиваются, а сами они все больше приближаются к поверхности (рис. 1в-д).

В микроструктуре приповерхностного слоя сплава после химико-термической обработки наблюдается параллельная поверхности общая пограничная линия зерен. Глубина этой линии неоднозначно зависит от температуры и изменяется от 110 мкм при температуре отжига 600°C до 150 мкм - по 700°C и снова уменьшается до 110 мкм при температуре 900°C (рис. 2). На пограничной линии основном расположены экстремумы концентрации кислорода (рис. 1 в, д), поскольку его диффузия в кристаллической решетке происходит в первую очередь по границам зерен, где локализуются фазовые превращения. Вероятно, концентрационные экстремумы возникают при наложении двух противоположных потоков кислорода: с окружающей среды вглубь металла и с внутренних объемов сплава - наружу и свидетельствуют о формировании сложных оксидных фаз.

Неоднозначность диффузионных процессов, суперпозиция потоков диффузии внешнего и растворенного в кристаллической решетке кислорода определяют сложную зависимость микротвердости поверхности сплава от температуры оксидирования (рис. 1, е).

Методом динамического индентирования определяли механические параметры поверхности оксидированного сплава системы Nb-Ti-Al в зависимости от температуры оксидирования. Метод основан на автоматической регистрации диаграммы нагрузки $P = f(h)$, где P - нагрузка на индентор, h - глубина его внедрения в поверхность исследуемого материала (рис. 2). Основное преимущество метода заключается в том, что твердость определяется в момент максимального углубления наконечника (h_{max}), т.е. до начала упругого восстановления материала. Диаграмма дает информацию о работе, потраченную индентором на преодоление сопротивления материала $A_{пласм}$ (площадь под веткой нагрузки) и работу,

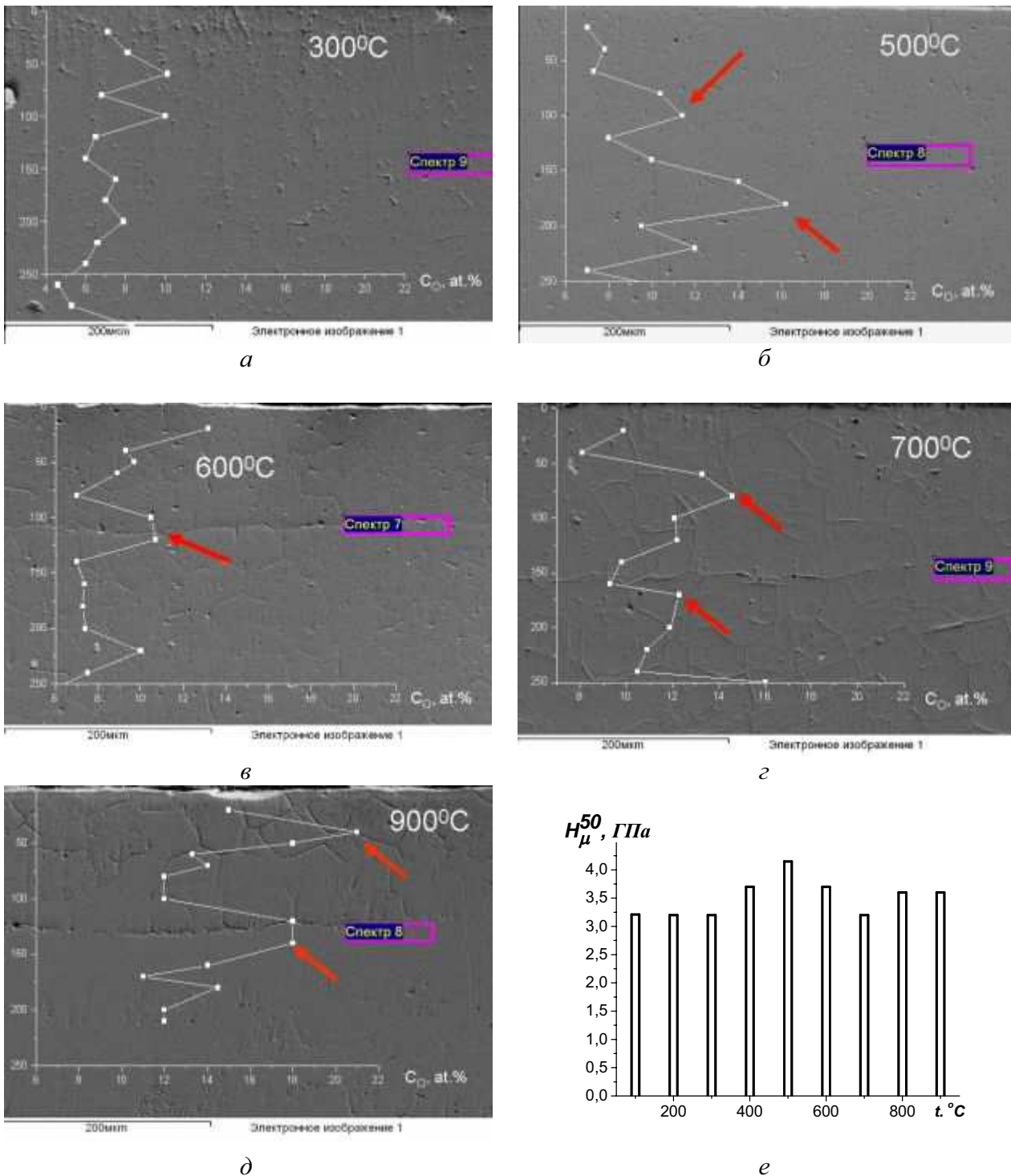


Рис.1. Влияние температуры химико-термической обработки на микроструктуру и распределение кислорода в сплаве ВН-10 (а-д), е - поверхностная микротвердость сплава, оксидированного при различных температурах

Fig. 1. Effect of temperature chemical heat treatment on microstructure and oxygen distribution of oxygen in the alloy BN-10 (a-d), e – dependence of surface microhardness on annealing temperature

затраченную материалом на восстановление своих свойств $A_{упр}$ (площадь под веткой разгрузки) (рис. 2).

По этим данным определяют степень пластичности поверхности ε согласно фор-

муле $\varepsilon = (A_{пласт} - A_{упр}) / A_{пласт}$. Значение микротвердости по Мееру находится как отношение максимальной нагрузки P_{max} к площади проекции отпечатка A ; модуль Юнга определяется как $E = S / 2\sqrt{\pi/A}$, где S - тангенс

угла наклона начального участка кривой разгрузки.

Диаграммы нагрузки индентора, полученные для сплава ВН-10, оксидированного при температуре от 300 до 900°C, приведены на рис. 3. На основе диаграмм рассчитано механические характеристики микрообъемов (табл.).

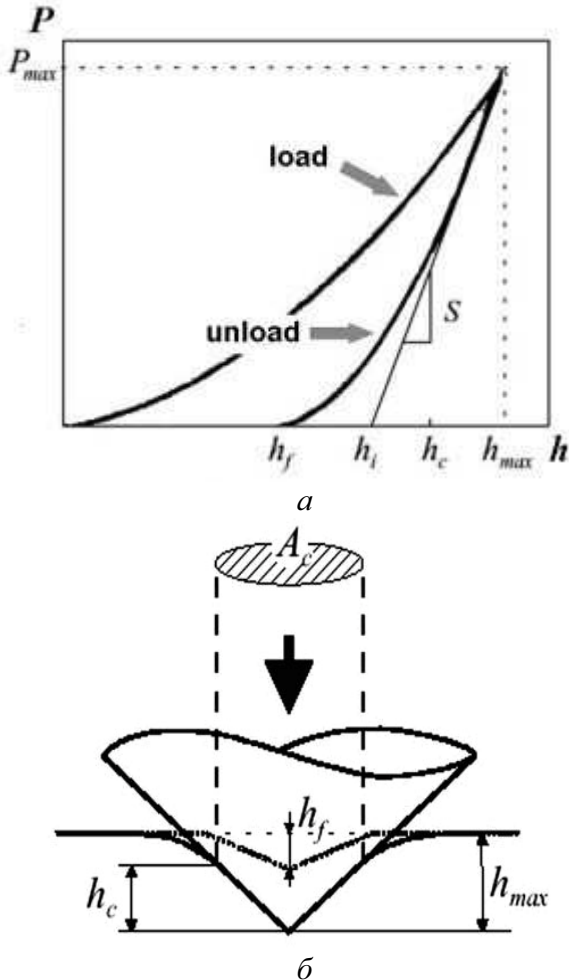


Рис. 2. Диаграмма нагрузки (а) и сечение отпечатка (б) при динамическом индентировании: h_{max} , h_c , h_f - максимальное углубление наконечника, упругая и пластическая составляющие деформации, s - тангенс угла наклона начального участка ветки разгрузки

Fig. 2. Load diagram (a) and cross section of a print (b) under dynamic indentation: h_{max} , h_c , h_f - maximum penetration tip, the elastic and plastic components of strain, s - slope of the initial unloading area branches

Установлено, что отжиг при температуре 300°C практически не влияет на механические характеристики поверхностного слоя исследуемого сплава.

Таким образом, при температуре отжига 500°C формируется микроструктура, микротвердость которой на 20% выше, чем в исходном состоянии. Одновременно снижается модуль Юнга в поверхностных микрообъемах, что свидетельствует о понижении сил межзатомного взаимодействия.

С повышением температуры отжига от 500 до 900°C оксидирование способствует поверхностному упрочнению материала, что иллюстрирует уменьшение максимальной глубины внедрения индентора и повышение микротвердости (рис. 4, табл.). При этом наблюдается снижение пластичности металла, которая достигает минимума уже при температуре термообработки 800°C.

Исследования показали, что при температуре оксидирования 500°C наблюдается минимальное значение модуля Юнга в микрообъемах оксидированного сплава (рис. 5). Это свидетельствует, что при диффузии кислорода в кристаллическую решетку сплава при температуре 500°C происходит формирование субструктуры, в которой силы межзатомного взаимодействия сравнительно ниже, чем при других режимах оксидирования.

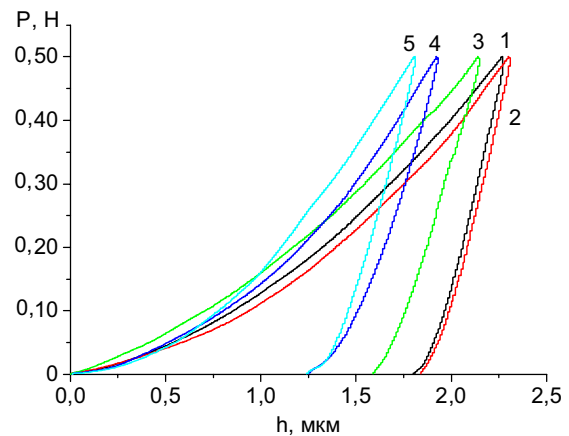


Рис. 3. Диаграммы нагрузки индентора на сплав ВН-10 в исходном состоянии (1) и оксидированный при температуре 300°C (2), 500°C (3), 800°C (4) и 900°C (5). Нагрузка 0,05 кг, скорость нагружения 5 г / с, температура 20°C

Fig. 3. Diagrams load on the indenter ВН-10 alloy in the initial state (1) and oxidized at a temperature of 300°C (2), 500°C (3) and 900 ° C (5). 0.05 kg load, loading rate 5 g / s, temperature 20°C

Таблица. Механические характеристики микрообъемов поверхности сплава системы Nb-Ti-Al оксидированного при различных температурах.

Table. Mechanical characteristic of surface microvolumes of alloy system Nb-Ti-Al oxidized at different temperatures.

№ п/п	h_{max}^* , МКМ	h_c , МКМ	h_f , МКМ	H_{Meep} , ГПа	E , ГПа	$A_{общ}$, Дж	$A_{упр}$, Дж	s	ϵ	σ_n , ГПа
Исх.сост.	2,276	1,988	1,778	5,164	112,7	44,23	10,39	0,765	0,837	1,043
300°C	2,308	2,044	1,838	4,887	119,2	41,21	10,01	0,757	0,840	1,014
500°C	2,148	1,800	1,591	6,299	103,1	42,93	12,44	0,710	0,798	1,171
800°C	1,927	1,627	1,249	7,707	132,2	33,19	12,0	0,616	0,774	1,454
900°C	1,812	1,530	1,240	8,714	149,4	31,56	11,43	0,638	0,777	1,644

* h_{max} , - максимальное углубление наконечника; h_f – глубина отпечатка; H_{Meep} – микротвердость по Мееру; E – модуль Юнга; $A_{общ}$ и $A_{упр}$ - работа полной и пластической деформаций, ϵ – степень пластичности поверхности; σ_n - внутренние напряжения.

Это подтверждается низким уровнем внутренних напряжений (на 10% выше, чем в исходном состоянии).

Структура, в которой сочетаются твердые армирующие включения (оксидные и пластическая матрица считается благоприятной для обеспечения износостойкости материалов [14, 15].

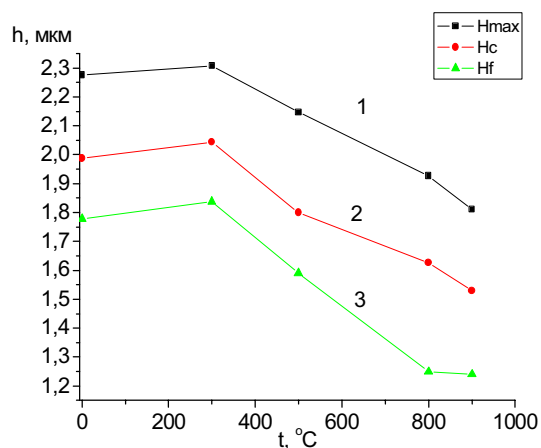


Рис. 4. Влияние температуры оксидирования сплава ВН-10 на максимальное углубление наконечника h_{max} (1), упругую h_c (2) и пластическую h_f (3) составляющие деформации Fig. 4. Effect of oxidation temperature of ВН - 10 alloy on maximum penetration tip h_{max} (1), elastic h_c (2) and plastic h_f (3) components of deformation

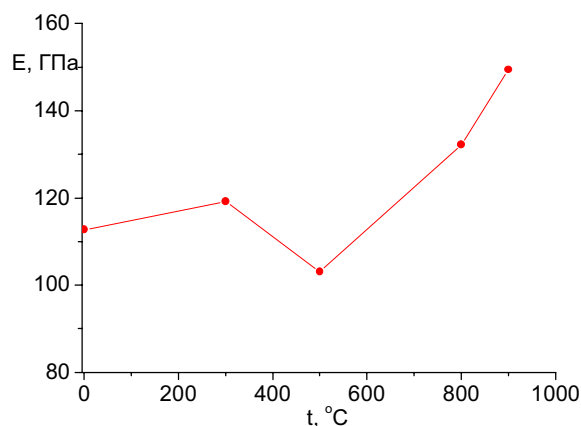


Рис. 5. Влияние температуры оксидирования сплава ВН-10 на модуль Юнга приповерхностных микрообъемов

Fig. 5. Effect of oxidation temperature on Young's modulus surface microvolumes of the alloy ВН-10

Износостойкость исходного и оксидированного при температуре 300 °С сплава ВН-10 неудовлетворительна: при трении наблюдается схватывание и высокая повреждаемость поверхностей, коэффициент трения, близок к 1 (рис.). С повышением температуры оксидирования коэффициент трения снижается. После термообработки при температуре 500°C коэффициенты трения стабильные и низкие, поверхность трения гладкая, практически без повреждений (рис. 6).

Очевидно, при температуре оксидирования 500°C дисперсионное упрочнение

сплава создает минимальные внутренние напряжения и обеспечивает пластичность поверхности оптимальную для обеспечения ее износостойкости.

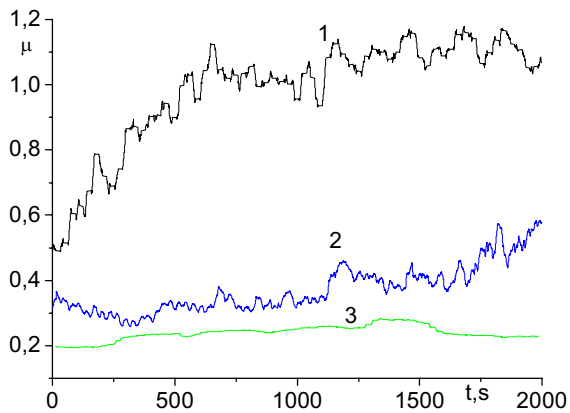


Рис. 6. Влияние температуры оксидирования на коэффициенты трения сплава ВН-10:

1 – 300°C; 2 – 400°C; 3 – 500°C

Fig. 6. Effect of oxidation temperature on the friction of alloy ВН-10: 1 – 300°C; 2 – 400°C; 3 – 500°C

ВЫВОДЫ

При термообработке сплава ВН-10 оксидированием возникает суперпозиция потоков диффузии внешнего и растворенного в кристаллической решетке кислорода, вследствие которой наблюдаются сложные зависимости его концентрации в приповерхностных слоях сплава от температуры оксидирования. На концентрационных кривых наблюдаются максимумы, обусловленные, вероятно, образованием локальных оксидных фаз на границах зерен.

С повышением температуры термообработки от 300 до 900°C увеличиваются внутренние напряжения и микротвердость поверхностных микро- и субмикрообъемов решетки и снижается их пластичность. Температура оксидирования 500°C является оптимальной для обеспечения износостойкости сплава. При этой температуре дисперсионное упрочнение сплава создает минимальные внутренние напряжения и обеспечивает достаточную пластичность поверхности. После термообработки при температуре 500°C коэффициенты трения стабильные и низкие, поверхность трения гладкая, практически без повреждений.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Vasylyv Ch. 2011. Osoblyvosti znoshuvannja α -tytanovysh splaviv za vodnevoogo vplyvu / MOTROL. Commission of Motorization and Energetics in Agriculture – Lublin, Vol. 13D. 198–202.
2. Fromm E., Gebshard E. 1980. Gazy i ugle-rod v metalash / M.: Metalurgija. – 712.
3. Shyrovkov V.V. 2007. Influence of titanium admixtures on the structure and physicomechanical properties of niobium / Materials Science. – №2.– 215–221.
4. Mechanism and regularities of oxidation in Nb-Ti and Nb-Ti-Si systems / E.M. Lyutyi, O.I. Eliseeva, V.I. Stepanyshyn and S.Ya. Romanko // Materials Science. – 1995. – №1.– 105–111.
5. Effect of heat treatment on the structure, phase Composition, and mechanical properties of VH-10 alloy / O.I. Eliseeva, V.I. Kalyadruk, A.A. Denisova and V.V. Shirokov // Soviet materials science.–1993.–29, №1. – 56–60.
6. Material behavior of the hexagonal alpha phase of a titanium alloy identified from nanoindentation tests / A. Gerday, [M. Ben Bettaieb](#), [L. Duchêne](#) [et al.] // [European Journal of Mechanics - A/Solids Volume 30, Issue 3](#), May. –June 2011, P. 248–255.
7. Dean J. 2001. Use of nanoindentation to measure residual stresses in surface layers / Acta Materialia – №59. – 2749-2761.
8. Gebhard S. 2009. Microstructural and micromechanical characterisation of TiAl alloys using atomic force microscopy and nanoindentation / [Materials Science and Engineering: A Volume 523, Issues 1–2](#), 15 October– 235–241.
9. Golovin Yu.I. 2008. Nanoindentirovanie i meshanichescie svojstva tverdyshtel v submikroobemash, tonkish pripoversh-nosnysh slojash i plenkax (obzor) / Fizika tverdogo tela. – T.50. –V.12. –2116-2142.
10. Golovin Yu.I. 2009. Nanoindentirovanie I ego vozmozhnosti – M.: Mashinostroenie. – 312.
11. Jones J.W. 1975. The effects of gaseous environments on the wear of commercial purity titanium / Wear. – 32 . – 363–377.
12. Pokhmurskii V.I. 2011. Influence of electrolytic hydrogenation on tribological behavior of armco-iron and niobium as model materials with bcc lattice / Proceeding of Second Ukrainian-Greek Symposium “Fracture Mechanics of Materials” Lviv, Ukraine October 4 – 8.

13. Jacobson S. 2009. Surface modification in tribological contacts / *Wear*. – 266. – 370–378.

14. Sasada T. 1990. Adsorption of surrounding gas molecules on pure metal surfaces during wear processes / *Wear*. – 135. – 251–264.

15. *Spravochnik po triboteni. Teoreticheskie osnovy* / [red. M. Xebdy, A. Chichinadze]. – М.: Mashinostroenie. - 1989. – Т.1. – 400.

EFFECT OF THE OXIDATION TEMPERATURE ON THE MICRO-MECHANICAL AND TRIBOLOGICAL PROPERTIES OF Nb-Ti-Al ALLOY

Summary. The effect of temperature oxidation

on micromechanical properties and the tribological behavior of the alloy Nb-Ti-Al has been investigated. The increasing of annealing temperature from 300 to 900 °C leads to increasing of the internal stresses and microhardness in the micro/nanoscale of crystal lattice and reducing of the plasticity. The tribological properties of alloy after oxidation at temperature 500°C are optimal. At this temperature dispersion strengthening of alloy creates a minimum internal pressure and provides good plasticity of surface. **Key words:** alloy of Nb-Ti-Al system, oxidation, nanoindentation, tribological properties.